Über

β Naphtylthiopyrine und β Naphtyliminopyrine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Wilhelm Danzfuss

aus Schöningen.

ACAD.
LUGD BAT
RUL.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1904.

Referent: Prof. Dr. A. Michaelis.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

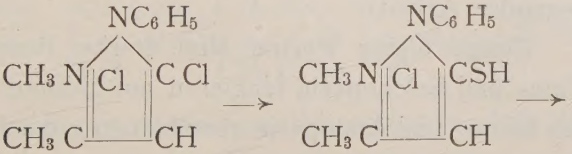
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549202_0102

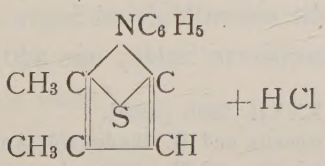
Theoretischer Teil.

Das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols, von A. Michaelis und R. Pasternack[1] durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin erhalten und von ihnen Antipyrinchlorid benannt, ist die Muttersubstanz einer neuen Körperklasse der „Pyrine“ geworden, von denen früher nur das Anfangsglied, das Antipyrin, bekannt war.

Ersetzt man das Chloratom des Antipyrinchlorides in 5 Stellung durch einwertige Radikale, wie OH, SH, Se H, NH_2, $NH\,C_6H_5$, $NH\,C_{10}H_7$, so entstehen die salzsauren Salze der Pyrine, aus denen durch Abspaltung von Chlorwasserstoff leicht die Pyrine selbst erhalten werden:



Antipyrinchlorid, Salzsaures Thiopyrin,



Thiopyrin.

1) Ber. XXXII, 2398 [1899].

Zur Entdeckung dieser Verbindungen führte die von A. Michaelis und R. Pasternack[1] beobachtete Einwirkung von Alkali auf Antipyrinchlorid. Lässt man alkoholisches Kali auf Antipyrinchlorid wirken, so erhält man über das salzsaure Salz Antipyrin zurück. Verwendet man statt Kali Kaliumsulfhydrat, so bildet sich das Thiopyrin.[2]

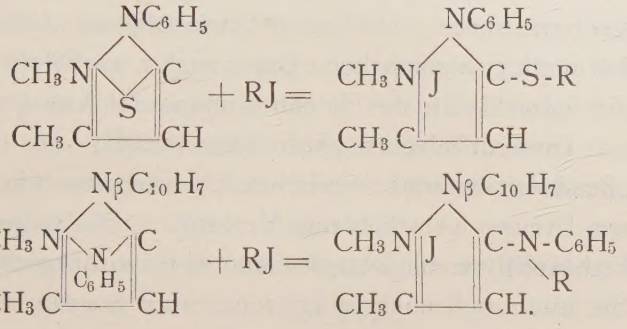
Von Michaelis und seinen Schülern sind nun eine ganze Reihe solcher Pyrine dargestellt und untersucht worden. So lieferte Kaliumselenhydrat und Antipyrinchlorid das Selenopyrin,[3] Ammoniak und Antipyrinchlorid, auf 150 ° C im Rohr erhitzt, führten zum Iminopyrin.[4] Das Anilopyrin[5] wurde aus Anilin und Antipyrinchlorid durch Erhitzen beider Komponenten auf 125 ° C dargestellt. Auch die höheren Homologen des Antipyrinchlorids bilden Pyrine.

Die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat, Anilin und β Naphtylamin auf ein β Naphtylantipyrinchlorid bildeten den Gegenstand der Untersuchungen in vorliegender Arbeit.

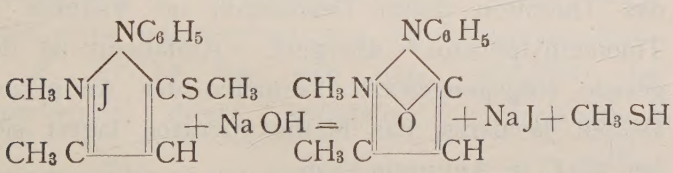
Einige dieser Pyrine sind starke Basen; das Thio- und Selenopyrin reagieren auf Lakmus neutral, das Imino- und Anilopyrin aber bläuen rotes Lakmuspapier und ziehen sehr leicht Kohlensäure aus der Luft an. Mit einem Molekül Säure bilden die Pyrine wohlcharakterisierte Salze; sie addieren auch leicht

1) Ber. XXXII. 2406 [1899].
2) A. Michaelis und H. Bindewald, Ann. 320,2.
3) A. Michaelis und M. Stein, Ann. 320, 32.
4) E. Brust, Inaug. Diss. Rostock 1904.
5) A. Michaelis und A. Hepner, Ber. XXXVI, 3275 [1903].

Jodalkyle unter Bildung quaternärer Ammoniumjodide. Diese Addition geschieht derart, dass das Jod an das 2 Stickstoffatom geht und das Alkyl sich mit dem in 2,5 Stellung befindlichen Element oder Radikal vereinigt unter Sprengung dieser Bindung:



Beweisend für diese Konstitution der Pyrinjodmethylate ist das Verhalten des Thiopyrinjodmethylates gegen Alkali. Kocht man dieses mit 10 % iger Natronlauge, so spaltet es sich in Antipyrin und Methylmerkaptan:[1]

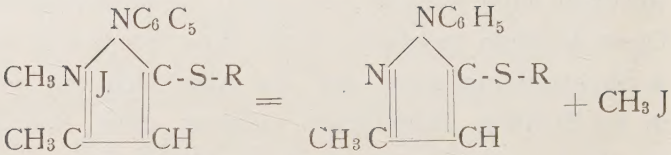


Diese Reaktion lässt deutlich erkennen, dass das Schwefelatom mit einer Methylgruppe verbunden ist.

Beim Erhitzen geben die Jodalkylate des Thiopyrins Jodmethyl ab und gehen in 1 Phenyl-3-methyl-5-thioalkylpyrazole über.[2]

---

1) Ann. 320,15. A. Michaelis und H. Bindewald.
2) Ann. 320, 25, A. Michaelis und H. Bindewald.



Es wird also nicht das angelagerte Jodalkyl sondern immer das am 2 Stickstoffatom haftende Jodmethyl abgespalten. Ganz analog verhalten sich die Jodmethylate des Seleno-, Imino- und Anilopyrins.

Diese Umlagerungsprodukte zeigen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ein von den Pyrinen verschiedenes Verhalten Die basischen Eigenschaften der letzteren sind mehr zurückgetreten. Sie lösen sich noch in konzentrierten Säuren, fallen aber auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Das Thiomethylpyrazol und ebenfalls die Umlagerungsprodukte der übrigen Pyrine sind weit beständiger als ihre Isomeren. Sie lassen sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren, während das Thiopyrin durch Destillation im Vakuum in Thiomethylpyrazol [1] übergeht. Auffallend ist das gerade entgegengesetzte Verhalten des Antipyrins. Dessen Isomeres, das Methoxypyrazol, lagert sich bei 250 C in Antipyrin [2] um.

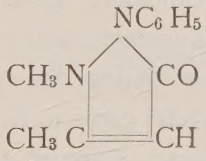
Durch Addition von Jodmethyl an diese Verbindungen, die nur durch Erhitzen unter Druck bewirkt werden kann, werden die Jodalkylate der Pyrine zurückerhalten.

Die Bildung der Pyrine aus Antipyrinchlorid, wobei als Zwischenprodukt ihre salzsauren Salze

1) Moeller, Inaug.-Diss. Rostock 1903.
2) D. R. P. 95643 (Kl. 12).

angenommen werden müssen, die Addition von Jodalkylen und deren Umlagerungen in den Pyrinen isomere Körper führten zu der Annahme, dass in den Pyrinen der Schwefel, das Selen, die Imino- und Annilogruppe an Stelle der beiden Chloratome des Antipyrinchlorides getreten ist, d. h. dass eine Valenz dieser Atomgruppen an Stickstoff und die andere an Kohlenstoff gebunden ist. Es wurde deshalb von Michaelis die schon früher von Knorr diskutierte aber wieder verworfene Betainformel für diese Pyrine aufgestellt.

Knorr schreibt dem Antipyrin [1] die Formel

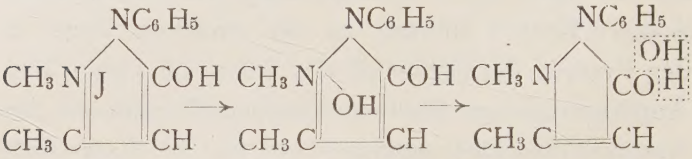


zu und erklärt alle seine Umlagerungen und die mannigfaltigen Additionsreaktionen durch intramolekulare Atombewegungen im Antipyrinmolekül.

F. Stolz hat sich auch bezüglich des Iminopyrins dieser Auffassung angeschlossen. [2] Ammoniumbasen mit der Atomgruppe $=C=N\overset{OH}{\underset{CH_3}{}}$ gehen unter Wanderung des Hydroxyls und Wechsel der Bindungen in Pseudobasen über. Bei der Abscheidung des Antipyrins aus seinen Salzlösungen wird von Stolz als Zwischenprodukt eine solche Ammoniumbase angenommen, die sich

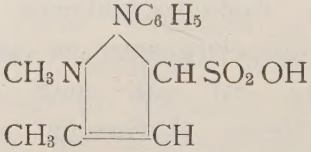
1) Ann. 293, 27.
2) Ber. XXXVI, 3281. [1903].

unter Wanderung des Hydroxyls und Verschiebung der Doppelbindung umlagert:



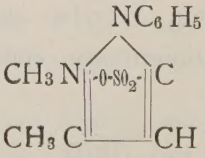
Nach Stolz ist also das Antipyrin und mithin auch das Iminopyrin eine Pseudobase, deren Charakter den Wechsel der Bindungen bei der Addition von Halogenalkylen und bei der Salzbildung erklären soll.

Durch Oxydation des Thiopyrins, die am bequemsten durch Einleiten von Chlor in eine wässerige Thiopyrinlösung geschieht, entsteht ein Trioxyd[1] von der Zusammensetzung $C_{11} . H_{12} N_2 SO_3$. Wenn im Thiopyrin analog der Antipyrinformel von Knorr, der Schwefel ganz an Kohlenstoff gebunden wäre, so müsste dieses Trioxyd eine Säure sein, der folgende Formel zukäme:



Das Trioxyd ist aber ein ganz neutraler Körper, der gegen Säuren und Alkalien völlig indifferent ist.

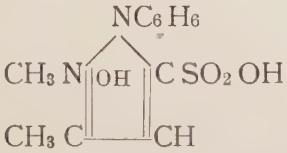
Bei Annahme der 2,5 Formel für das Thiopyrin ist ein solches neutrales Oxydationsprodukt leicht zu verstehen. Ihm käme die Formel zu:



1) Ann. 320. A. Michaelis und Bindewald.

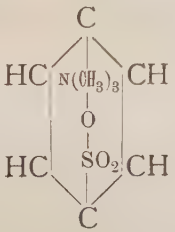
Ihrer Konstitution nach ist diese Verbindung das innere Salz einer Sulfonsäure.

Schreibt man in diese Formel ein Molekül Wasser,



so stellt sie eine Verbindung dar, die zugleich Ammoniumhydroxyd und Sulfonsäure ist, und deren indifferentes Verhalten durch Neutralisation des Sulfonsäurerestes mit dem Ammoniumhydroxyd zu erklären ist.

In der von Griess[1] dargestellten Trimethyl p. anilinsulfonsäure



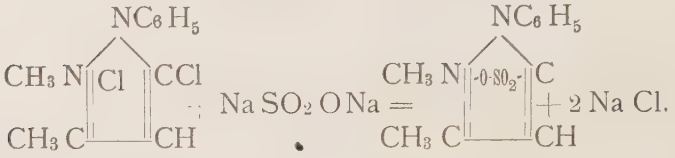
liegt ebenfalls ein inneres Salz vor, und dieser Körper ist auch in seinem physikalischen Verhalten dem Trioxyd ähnlich.

Die Konstitution des Thiopyrintrioxydes findet noch einen weiteren Stützpunkt in der neuerdings von Michaelis[2] entdeckten Einwirkung von Natriumsulfit auf Antipyrinchlorid.

---

1) Ber. XII, 2116 [1879].
2) Ann. 331, 207.

Das Reaktionsprodukt ist das Trioxyd.

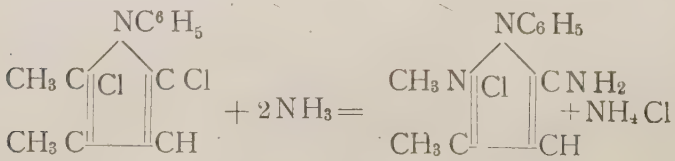


Auch das Selenopyrin lässt sich durch Einleiten von Chlor in seine wässerige Lösung zu einem Trioxyd[1] oxydieren, eine Thatsache, die auch für diese Verbindung die 2.5 Formel sehr wahrscheinlich macht.

Selenverbindungen, in denen das Selen mit 2 Valenzen an Kohlenstoff geknüpft ist, wie der von Verneuil[2] dargestellte Selenharnstoff $C{=}Se\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ werden durch Oxydationsmittel unter Abspaltung von Selen sehr leicht zerstört. Aus dem Selenopyrin entsteht aber durch Oxydation ein sehr beständiges Trioxyd.

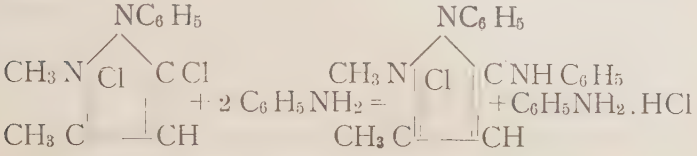
Die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Antipyrinchlorid geschieht in der Kälte nur sehr langsam. Beim Erhitzen der Komponenten bilden sich je nach der Höhe der Reaktionstemperatur zwei von einander ganz verschiedene Verbindungen.

Erhitzt man Antipyrinchlorid mit Ammoniak auf 125—150° C, so ist das Reaktionsprodukt das salzsaure Iminopyrin:[3]

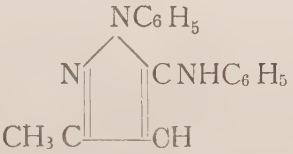


1) Ann. 320, 38. Michaelis und Stein.
2) Ann. chim. phys. 9, 289.
3) F. Stolz, Ber. XXXVI, 3282 [1903].

Ganz analog entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Antipyrinchlorid bei 125° C salzsaures Anilopyrin.[1]



Steigert man die Temperatur aber auf 180 bis 200° C, so spaltet sich das am 2 Stickstoff haftende Chlormethyl ab, und es resultiert das Anilinopyrazol[2] von der Zusammensetzung:

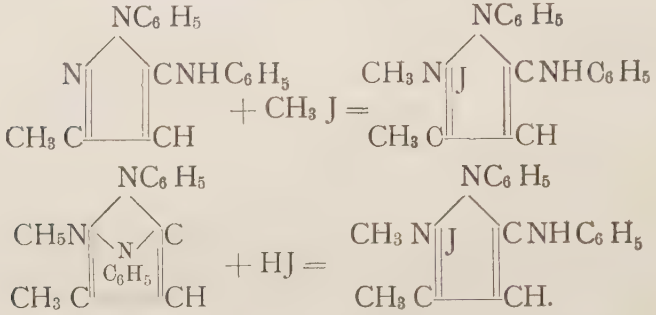


Bei der Einwirkung von Anilin auf Antipyrinchlorid entsteht also immer primär Anilopyrin und erst sekundär das Anilinopyrazol.

Das dem Anilinopyrazol entsprechende 1 Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol erhält man analog durch Erhitzen von Ammoniak mit Antipyrinchlorid im Rohr auf 250° C.[3] Derselbe Körper wurde früher von Walther[4] erhalten durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf das Dinitrilphenylhydrazon und von ihm als 1 Phenyl-3-methyl-5-iminopyrazolon bezeichnet. Diese Pyrazole sind im Gegensatz zu den entsprechenden Pyrinen sehr schwache Basen. Sie reagieren nicht mehr alkalisch auf Lakmus.

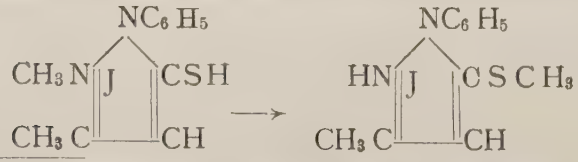
1) A. Michaelis und A. Hepner. Ber. XXXVI. 3275 [1903].
2) A. Michaelis und A. Hepner. Ber. XXXVI, 3272 [1903].
3) E. Brust, Inaug.-Diss. Rostock 1904.
4) Journ. f. pr. Chemie 55, 143.

Das Jodmethylat des Anilinopyrazols entsteht erst beim Erhitzen unter Druck, während das Anilopyrin sich schon in der Kälte sehr energisch mit Jodmethyl vereinigt. Dieses Jodmethylat des Anilinopyrazol hat die gleiche Konstitution wie das jodwasserstoffsaure Anilopyrin und geht beim Behandeln mit verdünntem Alkali in Anilopyrin über.[1]



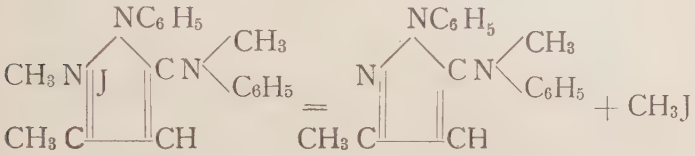
Umgekehrt kann man das Anilinopyrazol[2] aus jodwasserstoffsaurem oder salzsaurem Anilopyrin erhalten durch Abspaltung von Chlor- resp. Jodmethyl in der Wärme.

Durch diese Reaktion unterscheidet sich das Anilopyrin vom Thiopyrin. Erhitzt man jodwasserstoffsaures Thiopyrin, so bildet sich nicht unter Abspaltung von Jodmethyl eine dem Anilinopyrazol entsprechende Schwefelverbindung, sondern das jodwasserstoffsaure Thiopyrin lagert sich in das isomere jodwasserstoffsaure Thiomethylpyrazol um.[3]

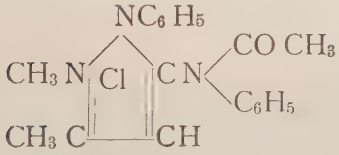


1) A. Michaelis und A. Hepner, Ber XXXVI, 3273 [1903].
2) A. Michaelis und A. Hepner, Ber. XXXVI, 3274 [1903].
3) A. Michaelis, Ann. 331, 201.

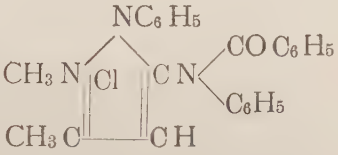
Das Jodmethylat des Anilopyrins geht gemäss dem Verhalten aller Pyrinjodmethylate in der Wärme über in das dem Anilopyrin isomere 1 Phenyl-3-methyl-5-methylanilinopyrazol.



Ebenso leicht wie mit Jodmethyl reagiert das Anilopyrin mit Säurechloriden, z. B. mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid.



Chloracetylat.

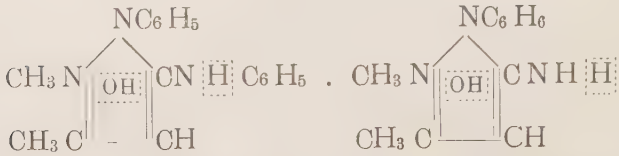


Chlorbenzoylat.

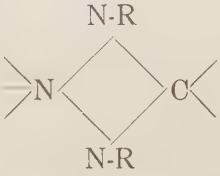
Auch diese Körper lassen sich leicht unter Abspaltung von Chlormethyl in entsprechend substituierte Anilinopyrazole überführen. So entsteht aus dem Chloracetylat ein Acetylanilinopyrazol und aus dem Chlorbenzoylat das Benzoylanilinopyrazol, Verbindungen, die sich noch in konzentrierten Säuren lösen, also noch basischen Charakter zeigen.

Ein wesentliches Moment für die 2,5 Formel des Imino- und Anilopyrins ist deren starke Basicität, die bei Annahme der K n o r r'schen Antipyrinformel für diese Verbindungen ganz unverständlich ist. Auf Grund dieser 2,5 Formel kann auch die neutrale Reaktion des Amino- und Anilinopyrazols leicht erklärt werden.

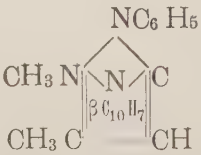
Nach der Auffassung von Michaelis sind diese Pyrine Anhydride von Ammoniumhydroxyden, die immer stark alkalische Reaktion zeigen.



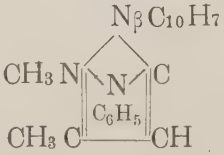
Um festzustellen, ob in dem eigentümlichen Vierring dieser Pyrine



die beiden dreiwertigen Stickstoffatome unter gleichen Bedingungen gebunden seien, wurde das von A. Hepner[1] dargestellte 1 Phenyl-2, 3-dimethyl-2,5-β naphtyliminopyrazol



verglichen mit dem im experimentellen Teil dieser Arbeit näher beschriebenen 1 β Naphtyl-2,3-dimethyl-2,5-phenyliminopyrazol.

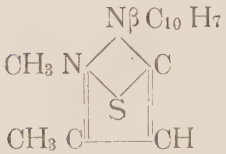


1) A. Hepner, Inaug.-Diss. Rostock 1904.

Es hat sich herausgestellt, dass beide Verbindungen verschieden von einander sind, ein Umstand, der in dem verschiedenen Verhalten der einzelnen Valenzen des fünfwertigen Stickstoffatoms seine Erklärung findet.

Experimenteller Teil.

β Naphtylthiopyrin.



Das β Naphtylthiopyrin wurde zuerst von A. Michaelis und W. Bramkamp[1] dargestellt durch Einwirkung von 2 Mol. Kaliumsulfhydrat auf 1 Mol. des Chlormethylats vom 1 β Naphyl-3-methyl-5-chlorpyrazol, das im folgenden kurz als β Naphtylantipyrinchlorid bezeichnet werden soll. Die Einwirkung beider Komponenten geschah in absolut alkoholischer Lösung, in die nach beendeter Reaktion Kohlensäure eingeleitet wurde, um das in geringem Überschuss verwandte Kaliumsulfhydrat als in Alkohol unlösliches Carbonat abzuscheiden. Dem Trockenrückstand der alkoholischen Lösung, der noch anorganische Salze enthält, wurde dann das β Naphtylthiopyrin durch Ausziehen mit Chloroform entzogen.

1) Ann. 320,31 und W. Bramkamp, Inaug.-Diss. Rostock 1901.

Der Prozess lässt sich wesentlich vereinfachen, wenn man das von A. Michaelis und A. Besson zur Darstellung der entsprechenden Phenylverbindung angegebene Verfahren anwendet.[1]

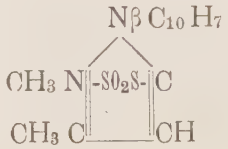
Man löst 25 g Kaliumsulfhydrat in wenig Wasser, leitet in diese Lösung, um etwaige Spuren von Kaliumhydroxyd in Kaliumsulfhydrat überzuführen, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und fügt hierzu allmählich unter stetem Einleiten von Schwefelwasserstoff 40 g β Naphtylantipyrinchlorid. An Stelle des β Naphtylantipyrinchlorides kann auch das Jodmethylat des 1 β Naphtyl-3-methyl-5-chlorpyrazols in entsprechender Menge (52 g) verwendet werden.

Unter starker Erwärmung tritt Reaktion ein, und das β Naphtylthiopyrin scheidet sich bei genügender Konzentration der Lösung sofort als schwach gelber, krystallinischer Niederschlag ab. Für die weitere Verarbeitung ist es genügend rein; aus Wasser umkrystallisiert, erhält man es in schönen weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 135° C.

Das β Naphtylthiopyrin löst sich in verdünnten Säuren, wird aber auf Zusatz von viel Wasser aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. Auf Lakmus reagiert es durchaus neutral; sein basischer Charakter äussert sich nur noch in seiner Unlöslichkeit in Alkali und seiner Löslichkeit in Säuren, mit denen es wohlcharakterisierte Salze bildet. Es ist löslich in heissem Wasser, Toluol, Benzol, Alkohol und Chloroform. Aus seiner wässerigen Lösung fällt schweflige Säure

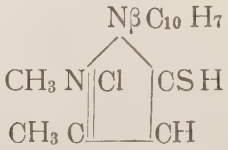
1) A. Michaelis, Ann. 331, 197 und A. Besson. Inaug.-Diss. Rostock 1903.

einen gelben krystallinischen Niederschlag, dem wohl dieselbe Konstitution wie der entsprechenden Phenylverbindung[1] zukommt.



Analysiert werden konnte dieser Körper nicht, da sich schon beim oberflächlichen Trocknen unter starkem Geruch nach Schwefeldioxyd β Naphtylthiopyrin zurückbildete.

Salzsaures Salz des β Naphtylthiopyrins.



Zur Darstellung des salzsauren Salzes löst man das β Naphtylthiopyrin in verdünnter Salzsäure und verdampft diese Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, das nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird das salzsaure β Naphtylthiopyrin in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther gefällt. Man erhält so schwach gelb gefärbte Krystalle, die bei 165° C schmelzen. Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, da es durch Wasser in Chlorwasserstoff und in Wasser schwer lösliches Thiopyrin gespalten wird.

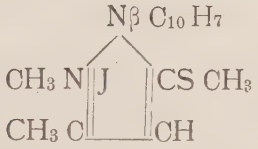
1) Ann. 320,13.

Chlorbestimmung.

0,1968 g Substanz gaben in wässeriger Lösung 0,0964 g Ag Cl.

Berechnet: 12,22 % Cl. Gefunden: 12,11 % Cl.

Jodmethylat des β Naphtylthiopyrins.



Mit Jodmethyl bildet das β Naphtylthiopyrin ein quaternäres Ammoniumjodid. Die Vereinigung beider Komponenten geschieht schon in der Kälte.

Zur Darstellung kocht man eine alkoholische β Naphtylthiopyrinlösung 2 Stunden am Rückflusskühler mit überschüssigem Jodmethyl. Um das gebildete Jodmethylat zu isolieren, tropft man das Reaktionsgemisch in wasserfreien Äther ein. Es scheiden sich dabei weisse Krystalle neben wenig gelb gefärbtem Öl ab. Zur Reinigung wird das Jodmethylat aus heissem Wasser umkrystallisiert oder in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Schmelzpunkt 186° C. Durch Kochen mit verdünntem Alkali wird das Jodmethylat unter intensivem Geruch nach Merkaptan zersetzt.

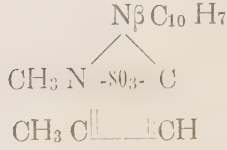
Jodbestimmung.

Das Jod wurde in wässeriger Lösung als Jodsilber bestimmt.

0,1648 g Substanz gaben 0,0983 g Ag J.

Berechnet: 32,07 % J. Gefunden: 32,22 % J.

β Naphtylthiopyrintrioxyd.



Die von A Michaelis und H. Bindewaldt angegebene Methode[1] zur Darstellung des Thiopyrintrioxydes führte bei dem β Naphtylthiopyrin zu keinem Resultat. Leitet man in eine wässerige Lösung des β Naphtylthiopyrins Chlor ein, so resultiert ein bei 340° C noch nicht schmelzender, chlorhaltiger Körper. Der Chlorgehalt wechselt je nach Dauer der Einwirkung. Einheitliche Resultate konnten nicht erzielt werden.

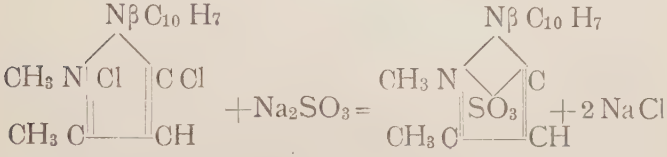
Ein Versuch, das β Naphtylthiopyrintrioxyd durch Oxydation des β Naphtylthiopyrins mit Kaliumpermanganat darzustellen, war ebenfalls ohne Erfolg. Das β Naphtylthiopyrin wird durch Kaliumpermanganat vollständig zerstört. Im Trockenrückstand finden sich nur anorganische Salze. Sehr leicht und fast quantitativ dagegen erhält man dieses Trioxyd nach der von A. Michaelis entdeckten Einwirkung von Natriumsulfit auf Antipyrinchloride.[2]

Zur Darstellung des β Naphtylthiopyrintrioxydes lässt man gleiche Moleküle Natriumsulfit und β Naphtylantipyrinchlorid in wässeriger Lösung bei Wasserbadtemperatur auf einander einwirken. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich schneeweisse Krystalle des Trioxydes ab, die nach nochmaligem

1) Ann. 320,18.
2) Ann. 331,206

Umkrystallisieren aus Wasser völlig analysenrein sind.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Das β Naphtylthiopyrintrioxyd ist ein völlig indifferenter Körper. Von konzentrierter Salzsäure wird es gelöst, durch wenig Wasser aber wieder ausgefällt. Bei Zusatz von mehr Wasser geht es, da es wasserlöslich, wieder in Lösung. Von verdünnten Alkalien wird es ebenfalls gelöst, aber schwieriger als von Wasser. Es hat also mehr basischen als sauren Charakter, bildet aber kein Platindoppelsalz. Erhitzt man die Verbindung, so bräunt sie sich, schäumt auf und zersetzt sich unter intensivem Geruch nach Schwefeldioxyd.

Das Trioxyd ist löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Sein Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da es bei 350° C noch nicht geschmolzen war.

Schwefelbestimmung.

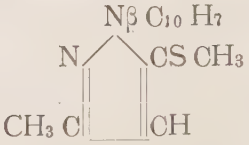
Eine nach Carius ausgeführte Schwefelbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2026 g Substanz gaben 0,1536 g $BaSO_4$.

Berechnet: 10,60 % S.

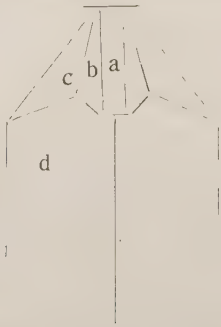
Gefunden: 10,41 % S.

1 β Naphtyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazol.



Erhitzt man das oben beschriebene Jodmethylat des β Naphtylthiopyrins, so wird das am 2 Stickstoffatom haftende Jodmethyl abgespalten, und es entsteht das 1 β Naphtyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazol.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird das Jodmethylat am bequemsten im luftverdünnten Raume destilliert. Nach dem Schmelzen des Jodmethylates beobachtet man ein lebhaftes Aufschäumen des Kolbeninhaltes und Steigen des Druckes, was auf Abspaltung von Jodmethyl zurückzuführen ist. Durch weiteres Erhitzen geht bei 13 mm Druck und 232 ° C ein helles Öl über. Nach kurzer Zeit erstarrt das Destillat zu einer weissen Krystallmasse. Durch Auflösen dieses Reaktionsproduktes in Alkohol und langsames Verdunsten des Lösungsmittels erhält man gut ausgebildete, stark lichtbrechende Krystalle des rhombischen Systems. Sie zeigen gerade Auslöschung.



a = P∞
b = P
c = $\breve{P}$∞
d = ∞P

Man erhält das Thiomethylpyrazol auch durch direkte Umlagerung des Thiopyrins bei höherer Temperatur.

Um die Umlagerung zu bewirken, unterwirft man das β Naphtylthiopyrin am besten der Destillation im luftverdünnten Raume. Es treten hierbei jedoch nicht unerhebliche Mengen übelriechender Zersetzungsprodukte auf, die wiederholtes Destillieren nötig machen und die Ausbeute wesentlich beeinträchtigen.

Das β Naphtylthiomethylpyrazol unterscheidet sich von dem isomeren β Naphtylthiopyrin besonders durch seine physikalischen Eigenschaften. Es ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 77° C. In Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol löst es sich sehr leicht. Es ist ferner löslich in konzentrierten Säuren und wird aus diesen Lösungen schon durch Zusatz von wenig Wasser unverändert wieder abgeschieden.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2014 g Substanz gaben 0,5256 g CO_2 und 0,1054 g H_2O.

Berechnet: 70,87 % C; 5,51 % H.

Gefunden: 71,17 % C; 5,85 % H.

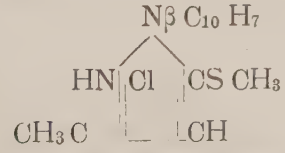
Schwefelbestimmung nach Carius.

0,1938 g Substanz gaben 0,1826 g $BaSO_4$.

Berechnet: 12,60 % S.

Gefunden: 12,93 % S.

Salzsaures Salz
des 1 β Naphtyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazols.



Das salzsaure Salz erhält man durch Einleiten von scharf getrocknetem Salzsäuregas in eine Lösung

des 1 β Naphtyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazols in wasserfreiem Äther. Es fällt sofort als weisser krystallinischer Niederschlag aus, der, mit wasserfreiem Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet, den Schmelzpunkt 154° C zeigt.

Das Salz ist sehr hygroskopisch und wird schon durch die Feuchtigkeit der Luft in Base und Säure gespalten. Salzsaures β Naphtylthiomethylpyrazol durch Eindampfen seiner salzsauren Lösung zu isolieren, gelang nicht.

Chlorbestimmung.

Die Chlorbestimmung wurde in wässeriger Lösung durch Fällen mit Silbernitrat ausgeführt und das in Wasser unlösliche Thiomethylpyrazol dem Filterrückstande durch Waschen mit Alkohol und Äther entzogen.

0,1333 g Substanz gaben 0,0672 g Ag Cl.

Berechnet: 12,22 % Cl.

Gefunden: 12,46 % Cl.

Platindoppelsalz
des 1 β Naphtyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazols.

$2\,(C_{15}\,H_{14}\,N_2\,S\,.\,H\,Cl)_2\,Pt\,Cl_4 + 5\,H_2\,O.$

Aus einer salzsauren Lösung des β Naphtylthiomethylpyrazols fällt Platinchlorid das Platindoppelsalz als gelben krystallinischen Niederschlag. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, erhält man gut ausgebildete rotbraune Krystalle. Die Verbindung erhält $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 224° C.

Krystallwasserbestimmung.

Das Doppelsalz wurde bei 110 ° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dabei verloren

I. 0,2147 g Substanz 0,0098 g H_2O.

II. 0,2120 g Substanz 0,0098 g H_2O.

Berechnet für $2^1/_2$ Mol. H_2O: 4,67 % H_2O.

Gefunden: I. 4,56 % H_2O.

II. 4,62 % H_2O.

Platinbestimmung.

Das wasserfreie Salz wurde im Porzellantiegel verascht und geglüht.

I. 0,2049 g Substanz gaben 0,0434 g Pt.

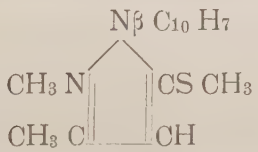
II. 0,2022 g Substanz gaben 0,0430 g Pt.

Berechnet: 21,24 % Pt.

Gefunden: I. 21,18 % Pt.

II. 21,26 % Pt.

Jodmethylat des 1 β Naphtyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazols.

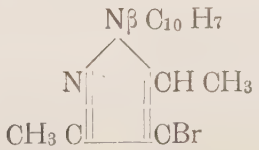


Die Thiomethylpyrazole reagieren mit Jodmethyl nur beim Erhitzen unter Druck.

Zur Darstellung wird das 1 β Naphtyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazol in methylalkoholischer Lösung mit einem Überschuss von Jodmethyl 4 Stunden im Rohr auf 110 ° C erhitzt. Nach dem Verdunsten des Alkohols krystallisiert man den rotbraunen Rohrinhalt aus Wasser um und erhält so einen weissen,

krystallinischen Körper, der durch seinen Schmelzpunkt 186 ° C mit dem Jodmethylat des β Naphtylthiopyrins identifiziert werden konnte.

1 β Naphtyl-3-methyl-4-brom-5-thiomethylpyrazol.



Durch Einwirkung von Brom auf Thiomethylpyrazole erhält man in 4 Stellung bromierte Körper, die ein grosses Krystallisationsvermögen besitzen, während die Reaktionsprodukte der Thiopyrine mit Brom meist sehr hygroskopische, nicht krystallisationsfähige Verbindungen sind.

Zur Darstellung des 1 β Naphtyl-3-methyl-4-brom-5-thiomethylpyrazols fügt man zu einer Lösung des 1 β Naphtyl-3-methyl-5-thiomethylpyrazols in Chloroform unter guter Kühlung Brom in Chloroformlösung, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet. Unter starker Selbsterwärmung tritt sofort die Substitution des Broms ein. Die Chloroformlösung wird durch wiederholtes Schütteln mit verdünnter Natriumkarbonatlösung von dem überschüssigen Brom befreit. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt das Bromthiomethylpyrazol als dunkles Öl, dass nach einiger Zeit zu einer braunen Krystallmasse erstarrt. Diese wird mit wenig Alkohol zerrieben und wird schon dadurch fast weiss. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol

erhält man die Verbindung in langen Spiessen. Sie ist unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure, löslich in Chloroform, Äther, Alkohol und schmilzt bei 77° C.

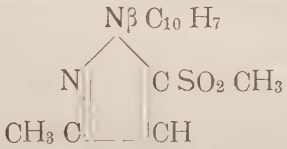
Brombestimmung nach Carius.

0,1778 g Substanz gaben nach 24 stündigem Erhitzen im Rohr auf 280° C 0,1018 g Ag Br.

Berechnet: 24,03 % Br

Gefunden: 24,36 % Br.

1 β Naphtyl-3-methyl-5-dioxythiomethylpyrazol.



Oxydationsmittel wirken auf Thiomethylpyrazole unter Bildung von Sulfonen ein, die zwei Sauerstoffatome am Schwefelatom gebunden enthalten.

Das Sulfon des β Naphtylthiomethylpyrazols, das 1 β Naphtyl-3-methyl-5-dioxythiomethylpyrazol, erhält man am besten durch Oxydation des β Naphtylthiomethylpyrazols mit Kaliumpermanganat in eisessigsaurer Lösung.

Zu der mässig warmen Lösung des β Naphtylthiomethylpyrazols in Eisessig fügt man eine konzentrierte wässerige Lösung von Kaliumpermanganat, bis die Rotfärbung nicht mehr verschwindet. Darauf erhitzt man das Reaktionsgemisch kurze Zeit, um das in verdünnter Essigsäure schwer lösliche Sulfon in Lösung zu bringen und filtriert heiss von den ausgeschiedenen Mangansalzen ab. Das Sulfon

scheidet sich beim Erkalten der essigsauren Lösung in feinen verfilzten Nadeln ab, die durch Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure gereinigt werden.

Die Mangansalze werden nochmals mit Eisessig extrahiert, da sie noch beträchtliche Mengen des Sulfons eingeschlossen enthalten.

Die Verbindung ist löslich in konzentrierter Salzsäure, wird aber durch Wasser aus der sauren Lösung abgeschieden. Sie schmilzt bei 117 ° C, ist indifferent gegen Alkali, unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Chloroform und mässig verdünnter Essigsäure.

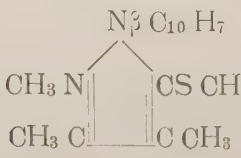
Ein Versuch, den Naphtalinrest dieses Sulfons zu Phtalsäure zu oxydieren, analog der Überführung von Naphtalin in Phtalsäure [1] durch Oxydation mit Schwefelsäure und Quecksilberoxyd bei 200 ° C, verlief resultatlos.

K o h l e n w a s s e r s t o f f b e s t i m m u n g.

0,1821 g Substanz gaben 0,4182 g CO_2 und 0,0826 g H_2O.

Berechnet: 62,94 % C; 4,90 % H.
Gefunden: 62,64 % C; 5,07 % H.

Jodmethylat des 1 β Naphtyl-2,3,4-trimethyl-2,5-thiopyrazols.



Das von A. M i c h a e l i s und W. B r a m k a m p [1] dargestellte β Naphtylmethylthiopyrin, das 1 β Naphtyl-

1) D. R.-P. 91202 (Kl. 12).
2) Ann. 320,32 und W. Bramkamp, Inaug.-Diss. Rostock 1901.

2, 3, 4-trimethyl-2, 5-thiopyrazol, erhält man ebenfalls in guter Ausbeute nach dem auf pag. 19 beschriebenen Verfahren.

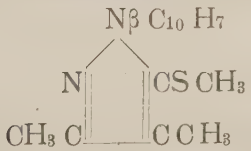
Das Jodmethylat dieser Verbindung wird dargestellt durch zweistündiges Erhitzen des β Naphtylmethylthiopyrins in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade mit überschüssigem Jodmethyl. Nach beendeter Reaktion wird die alkoholische Lösung unter stetem Umrühren in Äther eingetragen. Dabei scheidet sich das Jodmethylat als braunes Öl ab, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Kochen des Jodmethylates in alkoholischer Lösung mit Tierkohle und vorsichtiges Eintropfen in Äther erhält man schneeweisse Krystalle, die bei 179° C schmelzen. In heissem Wasser löst sich das Jodmethylat unter vorhergehendem Schmelzen und scheidet sich beim Erkalten der Lösung wieder ölig ab.

Jodbestimmung.

0,2187 g Substanz gaben in wässeriger Lösung 0,1244 g Ag J.

Berechnet: 30,98 % J.
Gefunden: 30,74 % J.

1 β Naphtyl-3,4-dimethyl-5-thiomethylpyrazol.



Die Verbindung wird durch Abspaltung von Jodmethyl aus dem Jodmethylat des β Naphtylmethyl-

thiopyrins oder durch die direkte Umlagerung des β Naphtylmethylthiopyrins erhalten. Beide Operationen werden zweckmässig durch Destillation im luftverdünnten Raume ausgeführt. Im letzten Falle ist zur vollkommenen Umlagerung und Reinigung wiederholtes Destillieren erforderlich. Bei 20 mm Druck und 250—252° C geht das β Naphtyldimethylthiomethylpyrazol als hellgelbes Öl von schwach unangenehmem Geruch in die Vorlage über. Nach einigem Stehen erstarrt es zu einer gelben Krystallmasse. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 59° C.

In ihren Eigenschaften ist diese Verbindung der in 4Stellung nicht methylierten sehr ähnlich. Sie löst sich in Eisessig, Alkohol, Benzol, Chloroform, konzentrierter Salzsäure und wird aus saurer Lösung durch Wasser unverändert abgeschieden.

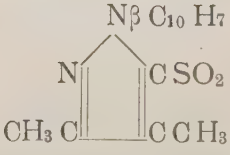
Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1826 g Substanz gaben 0,4778 g CO_2 und 0,0986 g H_2O.

Berechnet: 71,64 % C; 5,97 % H.

Gefunden: 71,36 % C; 6,04 % H.

1 β Naphtyl-3,4-dimethyl-5-dioxythiomethylpyrazol.



Die Oxydation des 1 β Naphtyl-3-4-dimethyl-5-thiomethylpyrazols führt wie die des β Naphtylmethylthiomethylpyrazols zu einem Sulfon.

Das β Naphtyldimethylthiomethylpyrazol wird in eisessigsaurer Lösung mit konzentrierter wässeriger Kaliumpermanganatlösung im Überschuss versetzt. Nach einigem Stehen tritt unter schwacher Erwärmung und Abscheidung von Braunstein Reaktion ein. Nach beendeter Oxydation wird das Reaktionsgemisch kurze Zeit gekocht und heiss filtriert. Die Mangansalze, die leicht Sulfon eingeschlossen enthalten, werden bis zur Erschöpfung mit Eisessig extrahiert.

Aus der eventuell mit Wasser verdünnten essigsauren Lösung scheidet sich das Sulfon in diamantglänzenden Blättchen ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure den Schmelzpunkt 150° C zeigen. Die Verbindung löst sich in Wasser sehr schwer, leicht in Eisessig. Aus einer konzentriert salzsauren Lösung fällt sie durch Wasser aus. Sie löst sich ferner in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

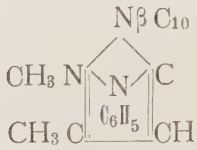
0,1745 g Substanz gaben 0,0878 g H_2O und 0,4078 g CO_2.

Berechnet: 64,00 % C; 5,33 % H.

Gefunden: 63,74 % C; 5,63 % H.

Die Darstellung der entsprechenden α Naphtylverbindungen scheiterte an der Schwierigkeit, α Naphtylantipyrinchlorid in genügender Menge zu erhalten.

1 β Naphtyl-2,3-dimethyl-2,5-phenyliminopyrazol. β Naphtylanilopyrin.



Zur Darstellung des β Naphtylanilopyrins erhitzt man ein Molekül β Naphtylantipyrinchlorid mit zwei Molekülen frisch destilliertem Anilin in einem kleinen Rundkolben zwei Stunden im Ölbade auf 125° C. Es entsteht ein dunkelgelbes, harziges Reaktionsprodukt, ein Gemisch von salzsaurem β Naphtylanilopyrin und salzsaurem Anilin. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_{15} . H_{14} . N_2 Cl_2 + 2\, C_6 H_5 NH_2 = C_{21} . H_{19} N_3 . H Cl + C_6 H_5 NH_2 . H Cl.$$

Um das β Naphtylanilopyrin zu isolieren, löst man dieses Gemisch in verdünnter Salzsäure, macht durch Alkali die Basen frei und destilliert das Anilin mit Wasserdämpfen ab. Das β Naphtylanilopyrin hinterbleibt im Destillierkolben als gelber Niederschlag, wird abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schöne grüngelbe Blättchen, die bei 182° C schmelzen.

Das β Naphtylanilopyrin ist eine starke Base. Es bläut in alkoholischer Lösung Lakmuspapier, löst sich in verdünnten Säuren und wird durch Alkali aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. In Wasser ist das β Naphtylanilopyrin unlöslich; es löst sich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

In Äther lösen sich die derben Krystalle ziemlich schwierig; fällt man jedoch das β Naphtylanilopyrin aus einer sauren Lösung durch Alkali aus, so löst es sich in diesem fein verteilten Zustande sehr viel leichter. Die ätherische Lösung besitzt eine schöne hellgrüne Farbe.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1771 g Substanz gaben 0,5206 g CO_2 und 0,0960 g H_2O.

Berechnet: 80,51 % C; 6,07 % H.
Gefunden: 80,17 % C; 6,06 % H.

Platindoppelsalz des β Naphtylanilopyrins.

$(C_{21} H_{19} N_3 . HCl)_2 Pt Cl_4$.

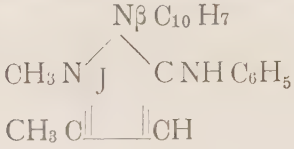
Das salzsaure Salz des β Naphtylanilopyrins konnte nicht isoliert werden. Es ist ein syrupdickes, sehr hygroskopisches Öl, das nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Versetzt man eine Lösung von salzsaurem β Naphtylanilopyrin mit einer Platinchloridlösung, so scheidet sich sofort ein hellroter, krystallinischer Niederschlag des Platindoppelsalzes ab. Durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol erhält man das Platindoppelsalz in schönen rotbraunen Blättchen, die bei 214—215° C schmelzen.

Platinbestimmung:

0,1896 g Substanz gaben 0,0354 g Pt.
Berechnet: 18,82% Pt.
Gefunden: 18,67% Pt.

Jodwasserstoffsaures Salz des β Naphtylanilopyrins.



Das jodwasserstoffsaure Salz erhält man am besten durch Auflösen von β Naphtylanilopyrin in verdünnter, farbloser Jodwasserstoffsäure.

Nach einigem Stehen scheiden sich aus der Lösung schwach gelbgefärbte Krystalle von jodwasserstoffsaurem β Naphtylanilopyrin ab. In heissem Wasser ist das Salz leicht löslich; beim Erkalten schiesst es in derben Krystallen an, die bei 179° C schmelzen.

Das jodwasserstoffsaure β Naphtylanilopyrin bildet sich auch, wenn man eine salzsaure Lösung von β Naphtylanilopyrin mit einer wässerigen Jodkaliumlösung versetzt. Es fällt dann als hellgelbes Öl aus, das beim Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung krystallisiert man es aus Wasser um, dem man einige Tropfen reiner, farbloser Jodwasserstoffsäure zusetzt.

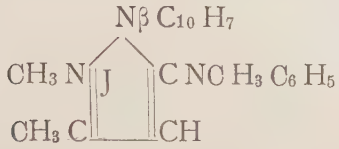
Jodbestimmung:

0,1910 g Substanz gaben, in wässeriger Lösung mit Silbernitrat versetzt, 0,1021 g AgJ.

Berechnet: 28,80% J.

Gefunden: 28,88% J.

Jodmethylat des β Naphtylanilopyrins.



Mit Jodmethyl reagiert das β Naphtylanilopyrin analog dem β Naphtylthiopyrin unter Sprengung der 2,5 Bindung. Das Jodatom geht an das in 2 Stellung befindliche Stickstoffatom, und das Methyl tritt an den Anilinrest.

Zur Darstellung des Jodmethylates versetzt man die alkoholische Lösung des β Naphtylanilopyrins mit einem Überschuss von Jodmethyl. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler ist die Anlagerung erfolgt. Die alkoholische Lösung wird durch Abdampfen konzentriert und in kleinen Portionen unter stetem Umrühren in Äther eingetragen.

Das Jodmethylat scheidet sich nach einigem Stehen als schwach gelb gefärbter Krystallbrei ab. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, erhält man es rein weiss. Die Verbindung schmilzt bei 163° C, löst sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, in letzterem unter vorhergehendem Schmelzen. In Äther ist sie unlöslich. Das Jodmethyl lagert sich auch in der Kälte an das β Naphtylanilopyrin an. Die Einwirkung ist jedoch erst nach zwölfstündigem Stehen vollständig.

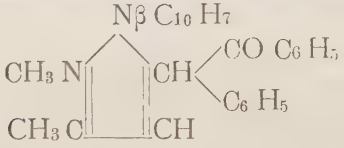
Jodbestimmung:

0,1924 g Substanz gaben in wässeriger Lösung 0,0993 g AgJ.

Berechnet: 27,91% J.

Gefunden: 27,88% J.

Chlorbenzoylat des β Naphtylanilopyrins.



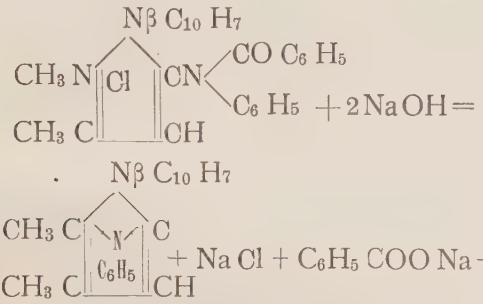
Säurechloride wirken auf β Naphtylanilopyrin ganz ähnlich ein wie die Alkyljodide.

Mit Benzoylchlorid vereinigt sich das β Naphtylanilopyrin noch energischer als mit Jodmethyl schon beim Zusammenbringen beider Substanzen in der Kälte quantitativ.

Man löst das β Naphtylanilopyrin in wasserfreiem Benzol und fügt zu dieser Lösung tropfenweise unter stetem Umrühren die berechnete Menge Benzoylchlorid. Das Chlorbenzoylat scheidet sich sofort als weisser Krystallbrei ab. Das Benzol wird abgegossen, das Chlorbenzoylat mehrmals mit wasserfreiem Äther abgewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Da es sehr hygroskopisch ist, konnte sein Schmelzpunkt nicht bestimmt werden.

Das Chlorbenzoylat ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenfalls in Alkohol und Chloroform; es löst sich nicht in Äther und Benzol. Gegen Alkali verhält es sich wie ein Salz des β Naphtylanilopyrins. Versetzt man eine wässerige Lösung des

Chlorbenzoylats mit Natronlauge, so wird unter Abspaltung des angelagerten Benzoylchlorids reines β Naphtylpanilopyrin gefällt.



Bei dem Jodmethylat konnte ein ähnliches Verhalten nicht festgestellt werden.

Platindoppelsalz des Chlorbenzoylats vom β Naphtylanilopyrin.

$(C_{21} H_{19} N_3 . C_6 H_5 CO Cl)_2 Pt Cl_4 + H_2O$.

Aus der wässerigen Lösung des Chlorbenzoylats vom β Naphtylanilopyrin fällt Platinchlorid einen hellroten, anscheinend amorphen Niederschlag des Platindoppelsalzes. Versuche, diesen Niederschlag krystallinisch zu erhalten, sind nicht gelungen. Löst man das Salz in salzsäurehaltigem Alkohol, so scheidet es sich beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder als amorphes Pulver ab.

Die Verbindung enthält ein Molekül Krystallwasser und schmilzt bei 242° C unter Zersetzung.

Krystallwasserbestimmung:

0,2200 g Substanz verloren, bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0,0027 g H_2O.

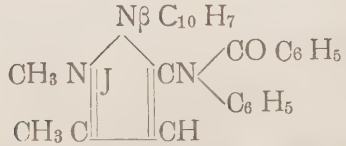
Berechnet für 1 Mol. H_2O: 1,43% H_2O.
Gefunden: 1,23% H_2O.

Platinbestimmung:

0,2173 g des entwässerten Salzes gaben beim Glühen 0,0342 g Pt.

Berechnet: 15,68% Pt.
Gefunden: 15,74% Pt.

Jodbenzoylat des β Naphtylanilopyrins.



Im Gegensatz zum Chlorbenzoylat des β Naphtylanilopyrins ist sein Jodbenzoylat eine sehr schön krystallisierende Verbindung.

Wenn man eine wässerige Lösung des Chlorbenzoylats mit einer konzentrierten wässerigen Jodkaliumlösung versetzt, so bildet sich durch Austausch des Halogens das Jodbenzoylat. Dieses scheidet sich aus der Salzlösung in kleinen Öltröpfchen ab, die beim Berühren mit einem Glasstab sofort erstarren. Um die Verbindung von mitgerissenen anorganischen Salzen zu befreien, krystallisiert man sie zunächst aus heissem Wasser und sodann aus Alkohol um. Man erhält so gut ausgebildete, starklichtbrechende Krystalle, die bei 171° C unter Zersetzung schmelzen.

Das Jodbenzoylat ist löslich in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform, unslöslich in Äther. Alkali fällt aus seiner wässerigen Lösung unter Abspaltung von Benzoyljodid β Naphtylanilopyrin.

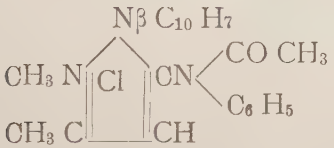
Jodbestimmung:

0,1526 g Substanz gaben in wässeriger Lösung 0,0652 g AgJ.

Berechnet: 23,30% J.

Gefunden: 23,09% J.

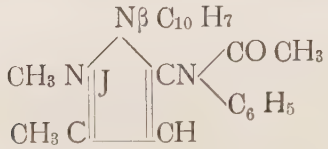
Chloracetylat des β Naphtylanilopyrins.



Zur Darstellung des Chloracetylats wird das β Naphtylanilopyrin in wasserfreiem Benzol gelöst und tropfenweise mit der berechneten Menge Acetylchlorid versetzt. Es entsteht sofort ein weisser Niederschlag, der sich nach einigem Stehen zu einer zäh zusammenhängenden Masse zusammenballt. Das Benzol wird vorsichtig abgegossen, der Rückstand mehrmals mit wasserfreiem Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Chloracetylat ist, wie das Chlorbenzoylat sehr hygroskopisch. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform und ist unlöslich in Äther und Benzol. Auch in seinem chemischen Verhalten ist es dem Chlorbenzoylat sehr ähnlich. Durch Alkali wird es zersetzt. Unter Abspaltung von Acetylchlorid wird β Naphtylanilopyrin zurückgebildet.

Jodacetylat des β Naphtylanilopyrins.



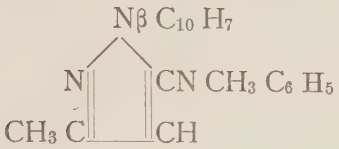
Aus einer nicht zu verdünnten wässerigen Lösung des Chloracetylats wird das Jodacetylat durch wässerige Jodkaliumlösung als hellgelbes Öl gefällt. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen und das Öl im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält es sehr leicht krystallinisch, wenn man es mit wenig wasserfreiem Äther überschichtet und mit einem scharfkantigen Glasstabe verreibt. Zur Reinigung wird die Verbindung mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels bildet das Jodacetylat derbe, weisse Krystalle, die bei 187° C schmelzen. Es ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform; unlöslich in Äther. Gegen Alkali verhält es sich wie das Chloracethylat.

Jodbestimmung.

0,1556 g Substanz gaben in wässeriger Lösung 0,0762 g Ag J.

Berechnet: 26,29 % J.
Gefunden: 26,46 % J.

1 β-Naphtyl-3-methyl-5-methyl-phenylaminopyrazol. β Naphtylmetylanilinopyrazol.



I. Aus β-Naphtylantipyrinchlorid und Methylanilin.

Erhitzt man ein Molekül β Naphtylantipyrinchlorid mit zwei Molekülen reinem Methylanilin auf 200° C, so erhält man unter Austritt von Chlorwasserstoff und Abspaltung von Chlormethyl des dem 1 β Naphtyl-2,3-dimethyl-2,5-phenyliminopyrazol isomere 1 β Naphtyl-3-methyl-5-methylphenylaminopyrazol. Der Versuch wurde in einem offenen Kölbchen unter Erhitzen im Ölbade ausgeführt. Bei einer Temperatur von 160° C konnte die Abspaltung von Chlormethyl deutlich nachgewiesen werden. Nach zweistündigem Erhitzen auf 200° C war sie beendet. Das Reaktionsprodukt ist ein dunkelbraunes Öl; es wird in konzentrierter Salzsäure gelöst und diese Lösung in einem Scheidetrichter mit viel Wasser versetzt. Das β Naphtylmethylanilinopyrazol scheidet sich in kleinen Öltröpfchen ab, die durch Ausschütteln mit Äther von der Lösung des salzsauren Methylanilins getrennt werden. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt ein dunkles Öl. Dieses erstarrt nach längerem Stehen zu einer braunen Krystallmasse. Durch Kochen mit Tierkohle in alkoholischer Lösung und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhält

man die Verbindung in gut ausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 113° C.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1225 g Substanz gaben 0,3604 g CO_2 und 0,0697 g H_2O.

Berechnet: 80,51 % C; 6,07 % H.

Gefunden: 80,20 % C; 6,30 % H.

II. Aus dem Jodmethylat des β-Naphtylanilopyrins.

Erhitzt man das Jodmethylat des β Naphtylanilopyrins über seinen Schmelzpunkt, so spaltet sich das am 2. Stickstoffatom befindliche Jodmethyl ab, und es entsteht ein 5-Methylanilinopyrazol, das dem unter I beschriebenen Körper in seinem chemischen und physikalischen Verhalten völlig gleich ist.

Zur Darstellung des β Naphtylmethylanilinopyrazols erhitzt man das Jodmethylat des β Naphtylanilopyrins am besten in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage, das man dann gleich zur Destillation des entstandenen β Naphtylmethylanilinopyrazols verwenden kann. Nach dem Schmelzen des Jodmethylates spaltet sich unter lebhaftem Aufschäumen Jodmethyl ab. Der Rückstand, ein dunkles Öl, wird zur Reinigung im luftverdünnten Raume destilliert. Bei 12 mm Druck geht das β Naphtylmethylanilinopyrazol zwischen 240 - 250° C als schwach gelb egfärbtes Öl über. Nach kurzem Stehen wird dieses fest und krystallinisch. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in schönen weissen Blättchen. Schmelzpunkt 113° C.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1854 g Substanz gaben 0,5484 g CO_2 und 0,1016 g H_2O.

Berechnet: 80,51 % C; 6,07 % H.
Gefunden: 80,67 % C; 6,13 % H.

Das 1 β Naphtyl-3-methyl-5-methylphenylaminopyrazol ist in seinem chemischen Verhalten von dem ihm isomeren 1 βNaphtyl-2,3-dimethyl-2,5-phenyliminopyrazol ganz verschieden. Das Methylphenylaminopyrazol reagiert vollkommen neutral auf Lakmus. Seine Basicität äussert sich nur noch in seiner Löslichkeit in starken Säuren in der Siedehitze. Beim Erkalten der sauren Lösung oder doch durch Zusatz von wenig Wasser krystallisiert es unverändert wieder aus Das β Nayhtylmethylanilinopyrazol löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol; es ist unlöslich in Alkali und Wasser.

Platindoppelsalz des β-Naphtylmethylanilinopyrazols.

$(C_{21} H_{19} N_3 . HCl)_2 Pt Cl_4 + 2 H_2 O.$

Mit Platinchlorid bildet das β Naphtylmethylanilinopyrazol ein gut krystallisierendes Doppelsalz. Man löst die Base in Salzsäure, der man zweckmässig etwas Alkohol zusetzt, und fügt zu der heissen Lösung Platinchlorid. Beim Erkalten krystallisiert das Platinsalz in feinen hellgelben Nadeln aus, die bei 132° C schmelzen. Die Verbindung enthält 2 Moleküle Krystallwasser, während das Platindoppelsalz des isomeren β Naphtylanilopyrins ohne Wasser krystallisiert.

Krystallwasserbestimmung.

0,2116 g Substanz verloren, bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0,0074 g $H_2 O$.

Berechnet: 3,36 % $H_2 O$.
Gefunden: 3,49 % $H_2 O$.

Platinbestimmung.

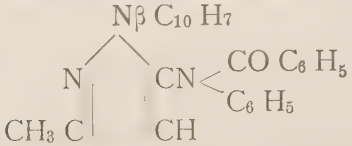
0,2042 g des entwässerten Salzes gaben beim Glühen 0,0387 g Pt.

Berechnet: 18,82 % Pt.

Gefunden: 18,95 % Pt

1 β-Naphtyl-3-methyl-5-benzoylphenylaminopyrazol.

β Naphtylbenzoylanilinopyrazol.



Das Chlorbenzoylat des β Naphtylanilopyrins wird durch Alkali unter Abspaltung von Benzoylchlorid in β Naphtylanilopyrin übergeführt. Erhitzt man aber das Chlorbenzoylat für sich über seinen Schmelzpunkt, so spaltet sich das am 2. Stickstoffatom befindliche Chlormethyl ab, und es entsteht ein dem β Naphtylmethylanilinopyrazol analog konstituiertes β Naphtylbenzoylanilinopyrazol. Beim Erhitzen verhält sich das Chlorbenzoylat also ganz ähnlich wie die Halogenalkylate des Anilopyrins.

Zur Abspaltung des Chlormethyls wird das Chlorbenzoylat in einem kleinen Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage bis zum Schmelzen erhitzt. Unter lebhaftem Aufschäumen entweicht Chlormethyl, der Kolbeninhalt wird fest, schmilzt aber gleich darauf wieder zu einem dunkelroten, dicken Öl. Das gebildete Benzoylanilinopyrazol wird zur Reinigung im luftverdünnten Raume destilliert. Eine Trennung durch Krystallisation von den, wenn auch nur in geringer Menge, sich bildenden harzigen Spaltungsprodukten ist nicht zu empfehlen. Bei 13 mm Druck und einer

Temperatur von 260—270 ° C geht das Benzoylanilinopyrazol als hellgelbes Öl über, das nach einigem Stehen fest wird. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man feine, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 128 ° C.

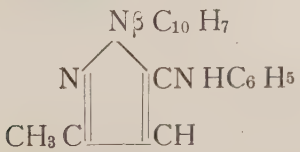
Trotz der stark sauren Benzoylgruppe hat das Benzoylanilinopyrazol noch basischen Charakter. Es löst sich in konzentrierten Säuren und ist unlöslich in Alkali. Es ist ferner unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1432 g Substanz gaben 0,4230 g CO_2 und 0,0691 g H_2O.

Berechnet: 80,40 % C; 5,21 % H.
Gefunden: 80,56 % C; 5,42 % H.

1 β-Naphtyl-3-methyl-5-phenylaminopyrazol. β Naphtylanilinopyrazol.



I. Aus β-Naphtylantipyrinchlorid und Anilin.

Um den Anilinorest - NHC_6H_5 in die 5 Stellung eines Pyrazols einzuführen, lässt man Anilin auf sein Antipyrinchlorid bei 200° C einwirken.

Zur Darstellung des β Naphtyl-anilinopyrazols wird ein Molekül β Naphtylantipyrinchlorid mit zwei Molekülen frisch destilliertem Anilin 2 Stunden

im Ölbade auf 200° C erhitzt. Ein Wasserstoffatom der NH_2-Gruppe im Anilin tritt mit dem 5 Chloratom des Antipyrinchlorides als Chlorwasserstoff aus und der Anilinrest tritt an die Stelle des Chloratoms. Diese Reaktion erfolgt schon bei 125° C.

Das zweite Molekül Anilin hat den Zweck, den frei werdenden Chlorwasserstoff zu binden. Bei höherer Temperatur wird nun noch das am 2. Stickstoffatom haftende Chlormethyl abgespalten und so das β Naphtyl-anilinopyrazol gebildet.

Diese Abspaltung von Chlormethyl macht sich schon bei 150° C bemerkbar.

Das dunkelbraune Reaktionsprodukt erstarrt beim Erkalten zu einer harzigen Masse, die in Salzsäure gelöst, mit Alkali gefällt und zur Trennung vom überschüssigem Anilin mit Wasserdämpfen destilliert wird. Das Anilinopyrazol hinterbleibt im Destillierkolben in fein verteilten Öltröpfchen, die durch Ausäthern isoliert werden. Das Rohprodukt ist ein dickes Öl von schmutzig grüner bis dunkelbrauner Farbe. Durch Reiben mit einem scharfkantigen Glasstabe erhält man es fest.

Es ist darauf zu achten, dass das Anilin vollständig entfernt ist, da das Anilinopyrazol sonst nach wochenlangem Stehen nicht fest wird.

Um die Verbindung rein zu erhalten, wird sie längere Zeit in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht und mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so feine schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 122° C.

II. Aus Salzen des β Naphtylanilopyrins.

Durch Erhitzen von β Naphtylanilopyrin mit Chlorammonium bildet sich salzsaures β Naphtylanilopyrin und Ammoniak. Durch weiteres Erhitzen wird dieses salzsaure β Naphtylanilopyrin unter Abspaltung von Chlormethyl in das β Naphtylanilinopyrazol übergeführt, das sich mit dem unter I. beschriebenen Körper als völlig identisch erwiesen hat.

Gleiche Mengen Chlorammonium und β Naphtylanilopyrin werden in einem weiten Reagensrohr erhitzt. Die Substanzen sublimieren, es entweicht Ammoniak und Chlormethyl. Das überschüssige Chlorammonium wird dem Reaktionsprodukt durch Auskochen mit Wasser entzogen und der Rückstand, das β Naphtylanilinopyrazol, mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 122° C.

Da die Ausbeute sehr gering war, wurde versucht, das β Naphtylanilinopyrazol aus dem leicht rein zu erhaltenden jodwasserstoffsauren β Naphtylanilinopyrin durch Abspaltung von Jodmethyl darzustellen.

Um diese Abspaltung zu bewirken, wurde das jodwasserstoffsaure Salz in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage bis zum Schmelzen erhitzt und darauf im luftverdünnten Raume destilliert. Bei 12 mm Druck und einer Temperatur von mehr als 300° C ging ein dickes Öl über, das in der Vorlage zu einer glasigen Masse erstarrte. Mit wenig Alkohol zerrieben, zerfiel es in ein weisses Pulver. Dieses

wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte denselben Schmelzpunkt wie das nach dem im Vorgehenden beschriebene Verfahren dargestellte β Naphtylanilinopyrazol

Kohlenwasserstoffbestimmung.

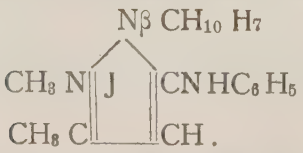
0,1633 g Substanz gaben 0,4787 g CO_2 und 0,0844 g H_2O.

Berechnet: 80,26% C; 5,68% H.

Gefunden: 79,95% C; 5,78% H.

Das 1 β Naphtyl-3-methyl-5-phenylaminopyrazol ist in seinem Verhalten dem 1 β Naphtyl-3-methyl-5-methylphenylaminopyrazol sehr ähnlich. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform; in Säuren löst es sich in der Siedehitze und fällt beim Erkalten unverändert wieder aus. Auf Lakmus reagiert es neutral.

Jodmethylat des β-Naphtylanilinopyrazols.

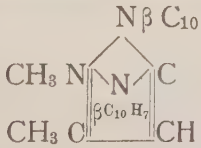


Das β Naphtylanilinopyrazol vereinigt sich mit Jodmethyl nur beim Erhitzen unter Druck. Äquivalente Mengen Anilinopyrazol und Jodmethyl werden im Schiessrohr 4 Stunden lang auf 110° C erhitzt. Der Rohrinhalt, eine braune Krystallmasse, wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und in viel wasserfreien Äther eingetragen. Nach einigem Stehen scheidet sich das Jodmethylat als brauner

Krystallbrei ab. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man die Verbindung in gut ausgebildeten, schwach gelben Krystallen, die bei 179° C schmelzen.

Das Jodmethylat des β Naphtylanilinopyrazols ist seiner Konstitution nach zugleich das jodwasserstoffsaure Salz des β Naphtylanilopyrins und diesem in seinem chemischen und physikalischen Verhalten völlig gleich. Spaltet man aus diesem Jodmethylat mittels Alkali Jodwasserstoffsäure ab, so erhält man β Naphtylanilopyrin. Diese Abspaltung wird in wässeriger Lösung mit verdünnter Natronlauge ausgeführt.

1 β-Naphtyl-2, 3-dimethyl-2, 5 β-naphtyliminopyrazol.



Das β Naphtylantipyrinchlorid reagiert mit β Naphtylamin beim Erwärmen beider Substanzen in derselben Weise wie mit Anilin.

$$C_{15} H_{14} N_2 Cl_2 + 2\,\beta\,C_{10} H_7 NH_2 = C_{25} H_{21} N_3 . HCl + \beta\,C_{10} H_7 NH_2 . HCl.$$

Man erhält das 1 β Naphtyl-2, 3-dimethyl-2, 5 β naphtyliminopyrazol in guter Ausbeute durch vierstündiges Erhitzen von ein Molekül β Naphtylantipyrinchlorid mit zwei Molekülen β Naphtylamin in einem offenen Kölbchen im Ölbade auf 130° C. Das Reaktionsprodukt, ein Gemisch von salzsauren Salzen des β Naphtylamins und β Naphtyliminopyrazols, ist eine dunkelbraun gefärbte, zäh zusammenhängende Masse,

die durch Einstellen des Kolbens in eine Kältemischung zu einem violetten, wachsartigen Körper erstarrt.

Die Trennung beider Basen geschieht wie beim β Naphtylanilopyrin. Der Kolbeninhalt wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt, und das Amin mit Wasserdämpfen abdestilliert. Das β Naphtyliminopyrazol bleibt im Destillierkolben als fein verteiltes Öl zurück und wird durch Ausschütteln mit Äther von der alkalischen Flüssigkeit getrennt. Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisiert es in dunkelgelben Nadeln. Diese werden mit wenig Äther gewaschen, nochmals aus Äther umkrystallisiert und zeigen dann eine schöne hellgelbe Farbe.

Die Verbindung ist in verdünnten Säuren in der Hitze löslich, ebenfalls in Alkohol, Benzol, Chloroform, in Wasser fast unlöslich. Sie bläut in alkoholischer Lösung Lakmuspapier, wenn auch nicht so stark, wie die entsprechende Phenylverbindung.

Der aus Äther umkrystallisierte Körper schmilzt bei 68° C unter Aufschäumen. Er enthält zwei Moleküle Krystallwasser. Dieses wird im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure nicht abgegeben, es entweicht erst in der Wärme. Die wasserfreie Substanz zeigt den Schmelzpunkt 122° C.

Die Krystallwasserbestimmung:

I. der lufttrockenen Substanz ergab:

0,5732 g verloren, bei 105° C zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0,0530 g H_2O;

II. der im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

0,2472 g verloren, bei 105° C zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0,0218 g H_2O.

Berechnet für 2 Mol. H_2O;
9,02 % H_2O;
Gefunden: I. 9,25 % H_2O;
II. 8,82 % H_2O.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Hierzu wurde die wasserfreie Verbindung verwandt.

0,2007 g Substanz gaben 0,6074 g CO_2 und 0,1052 g H_2O.

Berechnet: 82,65 % C; 5,79 % H.
Gefunden: 82,54 % C; 5,86 % H.

Platindoppelsalz des 1 β Naphtyl-2,3-dimethyl-2,5-β naphtyliminopyrazols.

$(C_{25}H_{21}N_3 . HCl)_2 Pt Cl_4 + H_2O$.

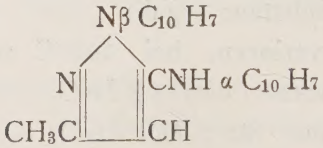
Zur Darstellung des Platindoppelsalzes löst man die Base in Salzsäure und fügt zu dieser Lösung Platinchlorid. Es entsteht sofort ein Niederschlag des Doppelsalzes. Aus salzsäurehaltigem Alkohol krystallisiert diese Verbindung in braunen Blättchen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten und bei 172° C unter Zersetzung schmelzen.

Krystallwasserbestimmung.

0,1692 g Substanz verloren, bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, 0,0051 g H_2O.

Berechnet für 1 Mol: H_2O
3,07 % H_2O.
Gefunden: 3,01 % H_2O.

1-βNaphtyl-3-methyl-5-α-naphtylaminopyrazol.



Das Einwirkungsprodukt von α Naphtylamin auf β Naphtylantipyrinchlorid bei 125° C, das 1 β Naphtyl-2,3-dimethyl-2,5 α naphtyliminopyrazol, konnte nicht isoliert werden. Es stellt eine schmutzig grüne, zäh zusammenhängende Masse von alkalischer Reaktion dar, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Seine Salze und Jodalkylate sind ebenfalls nicht krystallisationsfähige Körper.

Durch Abspaltung von Jodmethyl aus dem, wenn auch unreinen, jodwasserstoffsauren Salz gelangt man zum 1 β Naphtyl-3-methyl-5-α naphtylaminopyrazol.

Zu seiner Darstellung destilliert man das jodwasserstoffsaure Salz im luftverdünnten Raume.

Das Destillat ist ein zähes gelbes Öl, das nach längerem Stehen erstarrt. Es reagiert auf Lakmus neutral. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhält man ein weisses Pulver, das bei 145° C schmilzt. Die Verbindung ist in verdünnter Salzsäure schwer löslich, sie löst sich leicht in Alkohol, Petroläther und Toluol. In Wasser und Natronlauge ist sie unlöslich. Bei längerem Stehen an der Luft färbt sie sich, besonders in feuchtem Zustande, rot.

Stickstoffbestimmung.

0,0942 g Substanz gaben bei 24 °C und 767 mm Barometerstand 9,6 ccm N.

Berechnet: 12,03 % N.

Gefunden: 11, 8 % N.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, meinen verbindlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und die bereitwilligst mir erteilten wertvollen Ratschläge.